

Translation of French Patent Document No. 2,440,085

Inventor: Bernard Chenaux et al.

Applicant: COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE

Int. Cl³: H 01 M 4/36, 10/08

Date of Application: October 27, 1978

Date of Publication: May 23, 1980, BOPI "Listes"

Original French Title: accumulateur au plomb

LEAD-ACID ACCUMULATOR

The present invention relates to a lead-acid accumulator. *is battery*

It is known that in lead-acid accumulators a certain quantity of antimony is incorporated into the electrode grid in order to improve the flow during the preparation of the same and the contacts between the grid and the active substance in the electrode.

During the operation of the accumulator, the antimony of the positive electrode passes in solution into the electrolyte in the form of antimony ions Sb O^+ which are discharged to the negative electrode by forming metallic antimony deposits. Such deposits have a certain number of drawbacks. More particularly, these deposits result in an incomplete recharge of the accumulator by facilitating a significant release of antimony-containing hydrogen Sb H_3 whose toxic properties may cause serious accidents, especially if the accumulators are placed in a confined environment.

It was therefore proposed to utilize impermeable separating membranes which are impermeable to Sb O^+ ; but such membranes cause a significant increase in internal resistance of the accumulator, something that is incompatible with the satisfactory operation of the accumulator.

The applicant has therefore attempted to utilize a separating membrane which is capable of preventing the migration of Sb O^+ ions toward the negative electrode by offering electric resistance, which is compatible with the optimal operation of the accumulator and which will resist, of course, the aggressiveness of the sulfuric acid in the electrolyte.

It is therefore the object of the invention to provide an accumulator of the type comprising a positive electrode and a negative electrode which are immersed in an electrolyte formed by a solution of sulfuric acid, with the electrodes comprising a grid made of lead alloyed to antimony, with the grid being embedded in an active substance, characterized in that the accumulator comprises a separating membrane arranged in the immediate vicinity of the negative electrode, with the membrane comprising a chelating resin whose structure is of the macroporous polystyrene type, with the aforementioned resin chain comprising amino-phosphonic functional groups capable of capturing all or a portion of the antimony passing into solution in the electrolyte.

Other characteristics and advantages of the invention will become apparent from the description below and by reference to the accompanying drawings of which:

Figure 1 is a schematic illustration of the inventive accumulator;

Figure 2 is also a schematic illustration of a modification of the inventive accumulator.

Figure 1 is a view of an accumulator comprising a tray 1 containing an electrolyte consisting of a solution of sulfuric acid. Reference numeral 3 designates a positive electrode, and the negative electrode bears reference numeral 4, with the electrodes comprising a lead grid alloyed with antimony, as indicated above.

In accordance with the invention, a membrane 5 is arranged in the vicinity of the negative electrode 4, with the membrane comprising a chelating resin whose structure is of the macroporous-polystyrene type, and whose chain comprises amino-phosphonic functional groups of the formula

C/ / O



It must be noted that the membrane 5 must be arranged in the immediate vicinity of the negative electrode 4 and thus be distant from the

positive electrode 3, because the membrane would oxidize near the latter and would rapidly destroy it.

This membrane 5 may also comprise resin, a solidification substance, more particularly, a plastic material, for example, a polytetrafluorethylene (PTFE), which may be sintered or unsintered, or polyethylene or polyvinyl chloride.

This type of membrane is therefore capable of inhibiting the transfer of antimony toward the negative by forming a complex as the result of the filtration (molecular screen) or by any other reaction that may intervene with the membrane 5 and the antimony ions.

An embodiment of the membrane is described below:

The quantity of 50 gr of dry, powdered resin such as the resin sold under mark Duolite ES 467 by the DIA-PROSIM company, and 5 to 15% of a phosphorous product such as sodium sulfate, are added to 40cm³ of ethyl alcohol.

Then a 2 to 10% solution by weight of a PTFE emulsion is added.

These different compounds are carefully mixed until a consistent paste is obtained which is rolled in such a way as to obtain the separator 5. The mixture is dried in order to eliminate the alcohol.

Fig. 2 illustrates a modification of the inventive accumulator.

This accumulator comprises the same compounds as the previous one. In particular, membrane 5 in the vicinity of the negative electrode 4. But in addition, a membrane 6, which is selective with respect to antimony ions, is arranged between membrane 5 and the positive electrode 3, with the membrane being made, for example, of a polyacrylic acid.

This membrane 6 has as low an electric resistance as possible, for example, on the order of some tenths of an ohm/cm², in order to limit the increase of internal resistance.

This embodiment is advantageously utilized in a case in which the antimony content in the electrodes is relatively high, for example, on the order of 6%.

It is understandable that the transfer of antimony ions is inhibited in part by said membrane 6, with the entire or portion of the remaining fraction being stopped by membrane 5.

Another object of the invention are batteries that are made based on the accumulator described above.

The invention is advantageously employed in batteries that are intended to operate in confined environments, for example, in submarines, fire alarm batteries in buildings, standard telephones, and in low-maintenance car batteries.

CLAIMS

1. An accumulator of the type comprising a positive electrode and a negative electrode which are immersed in an electrolyte formed by a solution of sulfuric acid, with the electrodes comprising a grid made of lead alloyed to antimony, with the grid being embedded in an active substance, characterized in that the accumulator comprises a separating membrane arranged in the immediate vicinity of the negative electrode, with the membrane comprising a chelating resin whose structure is of the macroporous polystyrene type, with the aforementioned resin chain comprising amino-phosphonic functional groups capable of capturing all or a portion of the antimony passing into solution in the electrolyte.
2. An Accumulator as defined in Claim 1, characterized in that said accumulator comprises, in addition, a second membrane arranged between said separating membrane and the positive electrode.
3. An accumulator as defined in one of Claims 1 or 2, characterized in that said separating membrane comprises in addition a solidification product, notably, a plastic material.

4. An accumulator as defined in claim 3, characterized in that said plastic material is chosen from the group including polytetrafluorethylene, polyethylene, and polyvinyl chloride.
5. An accumulator as defined in Claim 2, characterized in that said second membrane is made of a polyacrylic acid.
6. A battery of accumulators made up of accumulator as defined in one of the preceding claims.

US Patent and Trademark Office
S.T.I.C. Translations Branch
Martha Witebsky - December 9, 1999

FIG. 1

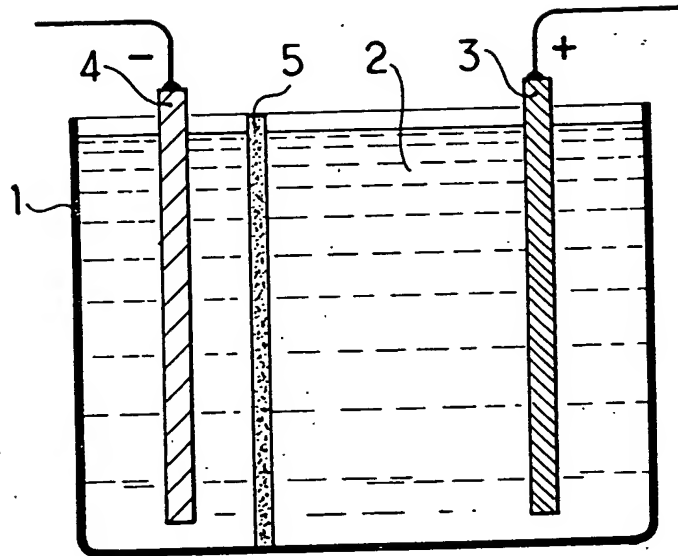
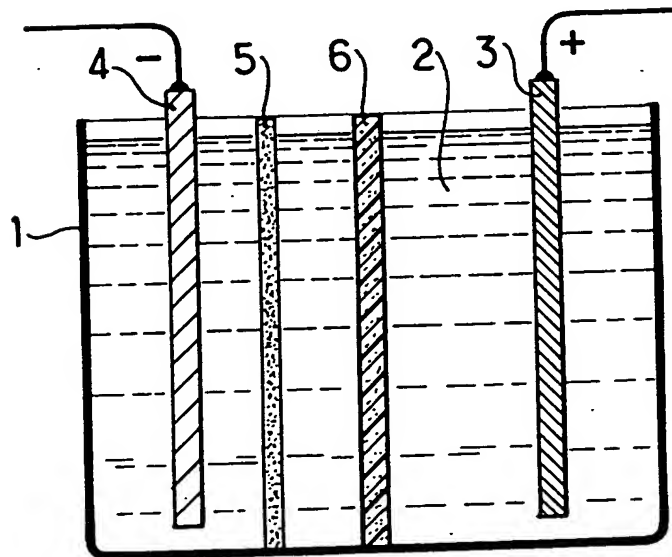


FIG. 2



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publi ation :

2 440 085

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 30593

THE BRITISH LIBRARY

17 SEP 1980

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

(54)

Accumulateur au plomb.

(51)

Classification internationale. (Int. Cl 3) H 01 M 4/36, 10/08.

(22)

Date de dépôt 27 octobre 1978, à 15 h 8 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 21 du 23-5-1980.

(71)

Déposant : COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE. Société anonyme, résidant en
France.

(72)

Invention de : Bernard Chenaux et Robert Gadessaud.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Pierre Belloc.

La présente invention concerne un accumulateur au plomb.

On sait que dans les accumulateurs au plomb on incorpore dans la grille des électrodes une certaine quantité d'antimoine dans le but d'améliorer notamment leur coulage lors de leur préparation, ainsi que les contacts
5 entre la grille et la matière active de l'électrode.

Or, au cours du fonctionnement de l'accumulateur, l'antimoine de l'électrode positive passe en solution dans l'électrolyte sous forme d'ions antimonyle $Sb O^+$ qui viennent se décharger sur l'électrode négative en formant des dépôts d'antimoine métallique. De tels dépôts engendrent un certain
10 nombre d'inconvénients.

En particulier ces dépôts provoquent une recharge incomplète de l'accumulateur tout en favorisant d'importants dégagements d'hydrogène, pouvant entraîner des risques d'explosion.

En outre, il se produit également des dégagements d'hydrogène stibié $Sb H_3$
15 dont les propriétés toxiques peuvent provoquer des accidents graves surtout lorsque les accumulateurs sont disposés dans des atmosphères confinées.

On a donc pensé à mettre en oeuvre entre les électrodes, des membranes séparatrices imperméables aux ions $Sb O^+$; mais de telles membranes entraînent une augmentation notable de la résistance interne de l'accumulateur incompatible avec un fonctionnement satisfaisant de ce dernier.
20

La Demanderesse s'est donc efforcée de mettre au point une membrane séparatrice apte à éviter la migration des ions $Sb O^+$ vers l'électrode négative, tout en présentant une résistance électrique compatible avec un fonctionnement optimal de l'accumulateur, et pouvant bien entendu résister à l'agressivité
25 de l'acide sulfurique de l'électrolyte.

L'invention a donc pour but un accumulateur du type comportant une électrode positive et une électrode négative immergées dans un électrolyte formé d'une solution d'acide sulfurique, ces électrodes comprenant une grille confectionnée en plomb allié à de l'antimoine, ladite grille étant enrobée
30 dans une matière active, caractérisé par le fait que ledit accumulateur comporte une membrane séparatrice disposée au voisinage immédiat de l'électrode négative, cette membrane comportant une résine chelatante dont le squelette est du type polystyrénique macroporeux, la chaîne de la résine précitée comprenant des groupements fonctionnels amino-phosphonique, aptes à capter
35 tout ou partie de l'antimoine passant en solution dans ledit électrolyte.

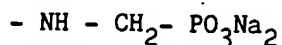
D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortent de la description qui suit donnée en référence aux dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 représente très schématiquement un accumulateur, selon l'invention.

La figure 2 représente également de façon très schématique une variante d'un accumulateur selon l'invention.

On a représenté figure 1 un accumulateur comportant un **bac 1** renfermant un électrolyte 2 constitué d'une solution d'acide sulfurique. La **référence 3** désigne l'électrode positive, l'électrode négative étant repérée en **4**, ces électrodes comportant une grille en plomb allié à de l'**antimoine** comme précédemment indiqué.

Conformément à l'invention, on dispose au voisinage immédiat de l'électrode négative 4 une membrane 5 comportant une résine chelatante dont le squelette est du type polystyrénique macroporeux et dont la chaîne comprend des groupements fonctionnels amino-phosphoniques dont la formule est telle que ci-après :



Il faut noter que la membrane 5 doit être disposée au voisinage immédiat de l'électrode négative 4 et donc éloignée de l'électrode positive 3, car elle risquerait de s'oxyder au niveau de cette dernière et de ce fait d'être rapidement détruite.

Ladite membrane 5 peut comprendre outre la résine, un produit de consolidation, notamment un matériau plastique le polytétrafluoréthylène (PTFE) à titre d'exemple, pouvant être fritté ou non fritté, ou également du polyéthylène ou du chlorure de polyvinyle.

Une telle membrane est donc apte à freiner le transfert de l'**antimoine** vers la négative par formation de complexe, par effet de filtration (type tamis moléculaire) ou par toute autre réaction pouvant intervenir entre la membrane 5 et les ions antimonyles.

On va donner ci-dessous un exemple de réalisation d'une telle membrane.

Dans 40 cm³ d'alcool éthylique, on introduit 50 gr de résine pulvérulente et sèche telle que la résine vendue sous la marque Duolite ES 467 par la Société DIA-PROSIM et 5 à 15% en poids d'un produit porophore tel que le sulfate de sodium.

On ajoute alors 2 à 10% en poids d'une émulsion de PTFE.

On mélange soigneusement ces divers composants jusqu'à obtention d'une pâte consistante que l'on lamine de façon à obtenir le séparateur 5. On sèche ensuite afin d'éliminer l'alcool.

La figure 2 représente une variante de réalisation d'un accumulateur selon l'invention.

Cet accumulateur comporte les mêmes composants que précédemment, et en particulier la membrane 5 au voisinage de l'électrode négative 4. Mais de plus on a disposé entre la membrane 5 et l'électrode positive 3 une membrane 6 sélective vis-à-vis des ions antimonyles et confectionnée par exemple en acide

polyacrylique.

Cette membrane 6 présente une résistance électrique aussi faible que possible, par exemple de l'ordre de quelques dixièmes d'ohm/cm² pour limiter l'accroissement de la résistance interne.

5 Un tel mode de réalisation est avantageusement mis en oeuvre dans le cas où les électrodes renferment des taux d'antimoine relativement élevés, par exemple de l'ordre de 6%.

On comprend donc que le transfert des ions antimonyles est freiné en partie par ladite membrane 6, tout ou partie de la fraction restante
10 étant stoppé par la membrane 5.

L'invention a également pour objet, les batteries réalisées à partir des accumulateurs décrits dans ce qui précède.

L'invention est avantageusement mise en oeuvre dans les batteries destinées à fonctionner dans des atmosphères confinées, par exemple dans
15 les submersibles, les batteries de secours d'immeubles, les standards téléphoniques et dans les batteries de démarrage à maintenance réduite.

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

REVENDEICATIONS

- 1) Accumulateur du type comportant une électrode positive et une électrode négative immergées dans un électrolyte formé d'une solution d'acide sulfurique, ces électrodes comprenant une grille confectionnée en plomb allié
5 à de l'antimoine, ladite grille étant enrobée dans une matière active, caractérisé par le fait que ledit accumulateur comporte une membrane séparatrice disposée au voisinage immédiat de l'électrode négative, cette membrane comportant une résine chelatante dont le squelette est du type polystyrénique macroporeux, la chaîne de la résine précitée comprenant des groupements fonctionnels
10 amino-phosphonique, aptes à capter tout ou partie de l'antimoine passant en solution dans ledit électrolyte.
- 2) Accumulateur selon la revendication 1 caractérisé par le fait qu'il comporte en outre une deuxième membrane disposée entre ladite membrane séparatrice et l'électrode positive.
- 15 3) Accumulateur selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé par le fait que ladite membrane séparatrice comporte en outre un produit de consolidation, notamment un matériau plastique.
- 4) Accumulateur selon la revendication 3 caractérisé par le fait que ledit matériau plastique est choisi dans le groupe comportant le polytétrafluorethylène, le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle.
20
- 5) Accumulateur selon la revendication 2 caractérisé par le fait que ladite deuxième membrane est confectionnée en acide polyacrylique.
- 6) Batterie d'accumulateurs formée d'accumulateurs selon l'une des revendications précédentes.